

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-308818

(43)Date of publication of application : 31.10.2003

(51)Int.Cl.

H01M 2/16

(21)Application number : 2002-109757

(71)Applicant : NIPPON SHEET GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 11.04.2002

(72)Inventor : ASADA ATSUSHI

(54) SEPARATOR FOR SEALED LEAD STORAGE BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a separator for a sealed lead storage battery preventing electric short circuit due to dendrite growth without causing the lowering of the mechanical strength, having superior hydrophilicity, extensibility, and flexibility, and being applicable to a high output battery in the separator for the sealed lead storage battery formed by mixing inorganic powder bodies to a mat type sheet having micro glass fiber as its main component.

SOLUTION: This separator for the sealed lead storage battery is mainly composed of the micro glass fiber and formed by including the inorganic powder bodies. This separator is characterized in using the inorganic powder body having a primary grain size of 15 nm or less.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 17.02.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2003-308818
(P2003-308818A)

(43)公開日 平成15年10月31日(2003.10.31)

(51)Int.Cl.
H01M 2/16

識別記号

FI
H01M 2/16

データベース(参考)
F 5H021

審査請求 未請求 請求項の数5 OL (全5頁)

(21)出願番号 特願2002-109757(P2002-109757)

(22)出願日 平成14年4月11日(2002.4.11)

(71)出願人 000004008
日本板硝子株式会社
大阪府大阪市中央区北浜四丁目7番28号
(72)発明者 麻田 篤志
大阪府大阪市中央区北浜4丁目7番28号
日本板硝子株式会社内
(74)代理人 10008/745
弁理士 清水 善▲廣▼ (外2名)
Fターム(参考) 5H021 AA06 BB09 BB12 CC02 CC03
EE02 EE11 EE22 EE23 EE28
HH01 HH03

(54)【発明の名称】 密閉型鉛蓄電池用セパレータ

(57)【要約】

【課題】 微細ガラス繊維を主体とするマット状シートに無機粉体を混合して成る密閉型鉛蓄電池用セパレータであって、機械的強度の低下を伴うことなくデンドライト成長による電氣的短絡を起りにくくでき、しかも、親水性や伸び・柔軟性が良好で、高出力電池にも適用し得る密閉型鉛蓄電池用セパレータを提供する。

【解決手段】 主として微細ガラス繊維から構成され、無機粉体を含ませてなる密閉型鉛蓄電池用セパレータであって、前記無機粉体を1次粒子径が15nm以下の無機粉体としたことを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 主として微細ガラス繊維から構成され、無機粉体を含ませてなる密閉型鉛蓄電池用セパレータであって、前記無機粉体を1次粒子径が15nm以下の無機粉体としたことを特徴とする密閉型鉛蓄電池用セパレータ。

【請求項2】 前記無機粉体の配合量を2～30質量%としたことを特徴とする請求項1記載の密閉型鉛蓄電池用セパレータ。

【請求項3】 前記無機粉体が湿式法により製造されたシリカ粉末であることを特徴とする請求項1または2記載の密閉型鉛蓄電池用セパレータ。

【請求項4】 合成繊維と叩解セルロースの少なくとも何れか1種を含ませたことを特徴とする請求項1乃至3の何れかに記載の密閉型鉛蓄電池用セパレータ。

【請求項5】 前記合成繊維の配合量(X)を0～20質量%、前記叩解セルロースの配合量(Y)を0～5質量%とし、XとYの関係が $X + 4Y \geq 4$ を満たすことを特徴とする請求項4記載の密閉型鉛蓄電池用セパレータ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は微細ガラス繊維を主体とする密閉型鉛蓄電池用セパレータに関するもので、更に詳しくは、無機粉体を混合して高密度化してデンドライト成長による電氣的短絡を防止するようにした密閉型鉛蓄電池用セパレータの改良に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、密閉型鉛蓄電池用セパレータとしては、微細ガラス繊維を主体としたマット状シートから成るものが一般に用いられているが、このセパレータでは、充電時に金属鉛の局所的結晶(デンドライト)成長が負極側から起き、それがマット状のセパレータ内を貫通し正極板に達することにより電氣的に短絡し、その結果、蓄電池の充放電ができなくなるという現象(デンドライトショート)が見られる。このため、セパレータの耐短絡性能(耐デンドライトショート性能)を向上させるため、これまでも種々の工夫がなされてきている。しかしながら、電池を高出力化しようとする場合、セパレータの厚さを薄くして正極と負極間の距離を小さくする必要があり、その場合には、前記現象(デンドライトショート)はより起こり易くなる。よって、高出力の電池を得るためには、セパレータの耐短絡性能(耐デンドライトショート性能)の一層の向上が求められる。セパレータの耐短絡性能を向上させる方法として、シリカ等の無機粉体を混合してセパレータを高密度化しセパレータの孔構造・形状を複雑化する方法(特開2000-268796、特願2001-289325)がよく知られている。しかしながら、この方法の場合、高い耐短絡性能を得るためには無機粉体の質量比を増加させればよい

のだが、そうするとガラス繊維の質量比が相対的に少なくなると繊維の絡み合いが減少し、それに伴ってセパレータの機械的強度が著しく低下することになり、電池組立ての際のハンドリングによる破れや折れが極めて起き易くなる。したがって、無機粉体の混合量には自ずと限界があり、無機粉体の混合による耐短絡性能の向上にも限界がある。無機粉体の混合によるセパレータの機械的強度低下を補うには、補強用の材料を別途添加する方法が考えられ、合成繊維を混合する方法(特開昭54-22531、特開昭56-99968、特公昭58-663)や、叩解セルロース繊維を混合する方法(特開昭64-52375)がよく知られているが、次のような問題点を伴う。有機繊維を混合する方法では、ガラス繊維よりも親水性が劣るため、質量比が多くなるとセパレータの電解液保持性能が低下し、電池性能が損なわれる。叩解セルロース繊維を混合する方法では、良好な電解液保持性能を維持することはできるが、質量比が多くなるとセパレータの伸びや柔軟性が損なわれるため、折り曲げのような急激な変形を緩和できなくなり、電池組立ての際の折り曲げによる強度低下が顕著になり、時には破断に至る。また、電池組立て時には、極群に圧力をかけ厚みを減じた状態で電槽に挿入するのだが、叩解セルロース繊維を混合した場合には、クッション性が低下するため、多大な圧力で加圧しなければならず、電池組立性が損なわれる。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】このように、従来の微細ガラス繊維を主体としたマット状セパレータでは、無機粉体の混合により耐短絡性能を向上させようとしても、種々の問題点があり、他の諸特性を満足しつつ電池の高出力化に見合う高い耐短絡性能を実現することができなかった。そこで、本発明は、微細ガラス繊維を主体とするマット状シートに無機粉体を混合して成る密閉型鉛蓄電池用セパレータであって、機械的強度の低下を伴うことなくデンドライト成長による電氣的短絡を起りにくくでき、しかも、親水性や伸び・柔軟性が良好で、高出力電池にも適用し得る密閉型鉛蓄電池用セパレータを提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者等は前記目的を達成するべく、種々の検討を行った結果、耐短絡性能向上のために混合する無機粉体の粒子構造に着目し、耐短絡性能の効果は無機粉体の1次粒子径と大きく関わりがあることを見出すに至った。つまり、従来よりも質量比当たりの耐短絡性能の高い無機粉体、具体的には、1次粒子径が15nm以下の無機粉体を用いることで、少量の混合でもより高度な耐短絡性能をセパレータに与え、補強用に混合する繊維の必要量を低減させ得ることを知見した。本発明の密閉型鉛蓄電池用セパレータはかかる知見に基づきなされたもので、請求項1に記載の通り、

主として微細ガラス繊維から構成され、無機粉体を含ませてなる密閉型鉛蓄電池用セパレータであって、前記無機粉体を1次粒子径が15nm以下の無機粉体としたことを特徴とする。また、請求項2記載の密閉型鉛蓄電池用セパレータは、請求項1記載の密閉型鉛蓄電池用セパレータにおいて、前記無機粉体の配合量を2～30質量%としたことを特徴とする。また、請求項3記載の密閉型鉛蓄電池用セパレータは、請求項1または2記載の密閉型鉛蓄電池用セパレータにおいて、前記無機粉体が湿式法により製造されたシリカ粉末であることを特徴とする。また、請求項4記載の密閉型鉛蓄電池用セパレータは、請求項1乃至3の何れかに記載の密閉型鉛蓄電池用セパレータにおいて、合成繊維と叩解セルロースの少なくとも何れか1種を含ませたことを特徴とする。また、請求項5記載の密閉型鉛蓄電池用セパレータは、請求項4記載の密閉型鉛蓄電池用セパレータにおいて、前記合成繊維の配合量(X)を0～20質量%、前記叩解セルロースの配合量(Y)を0～5質量%とし、XとYの関係が $X + 4Y \geq 4$ を満たすことを特徴とする。

【0005】

【発明の実施の形態】本発明の密閉型鉛蓄電池用セパレータは、前記の通り、微細ガラス繊維を主体とし、粒子径15nm以下という1次粒子径の小さい無機粉体(シリカ等)と、必要に応じ、合成繊維または叩解セルロース、或いは、その両方を混合したものである。1次粒子径の小さい無機粉体を用いることにより、少量の混合でもより高度な耐短絡性能が得られるようになるので、無機粉体の必要量を少なくでき機械的強度の低下を極力抑えることができ、補強用の材料(合成繊維、叩解セルロース等)の必要量も少なくでき親水性や伸び・柔軟性の低下を極力抑えることができるようになる。例えば、1次粒子径が約10nmのシリカ粉体を用いた本発明のセパレータと、1次粒子径が約25nmのシリカ粉体を用いた従来のセパレータとを比較した場合、従来のセパレータと同等の耐短絡性能を得るのであれば、本発明セパレータでは、無機粉体の混合量は従来のセパレータの場合の約半分の少ない混合量で済むし、また、無機粉体の混合量を従来のセパレータの場合と同量とした場合には、耐短絡性能は従来のセパレータの約2倍の性能が得られるようになる。

【0006】前記1次粒子径の小さい無機粉体は、デンドライト成長による電氣的短絡を抑制する目的で混合されるが、それによる耐短絡性能向上の効果は次の2つの作用によってもたらされるものと推定される。

①高密度化による作用

無機粉体混合によりセパレータ密度を高めることは、物理的な障害を増やして、結晶の直線的な成長を阻害することになる。この作用は、粉体の配合比とともに増大する。

②吸着による作用

無機粉体に適当なサイズの細孔が存在する場合、極板より電解液中へ溶解した鉛イオンは硫酸鉛等の形で無機粉体に吸着される。これによって、鉛イオンはセパレータ内部に分散されるので、鉛結晶が局所的に成長するのが抑えられるものと推定される。粉体粒子が極めて微細な場合、1次粒子が凝集して多孔性の2次粒子を形成しており、この2次粒子の比表面積および細孔径は1次粒子のサイズに依存する。1次粒子が大きいと、比表面積が小さいために吸着量そのものが少なくなったり、細孔が大きいために一旦吸着した分子を離脱させ易くなってしまったりする。本発明では、特開2000-268796で説明された①の高密度化による作用だけでなく、②の吸着による作用も高めることによって、粉体の質量当たりの耐短絡性能を著しく向上させるものである。

【0007】前記微細ガラス繊維としては、平均繊維径2μm以下の耐酸性ガラス繊維が好ましい。

【0008】また、前記無機粉体としては、前記の通り、15nm以下の1次粒子径を有する無機粉体を用いる必要がある。耐酸性、親水性およびコストの点から、湿式法により製造されたシリカ粉末が好ましい。尚、配合比率は2～30質量%とするのが好ましい。これは、2質量%未満の場合は十分な耐短絡性能が得られず、また30質量%を超える場合は機械的強度の低下が著しくなるからである。

【0009】補強用に配合される前記合成繊維としては、ポリエチレン、ポリエステル、ポリプロピレン等が挙げられ、平均繊維径20μm以下のものが好ましい。これは、繊維径が太くなると、セパレータ中に存在する繊維本数が少なくなり、補強作用が低下するからである。また、繊維長1～10mmのものが好ましい。これは、繊維長が1mm未満の場合は補強作用が不足し、一方、10mmを超えると湿式抄造時の分散性が悪くなり、セパレータ中に均一に存在させることが困難となるからである。

【0010】また、同じく補強用に配合される叩解セルロースは、晒シクラフトパルプ(BKP)等を叩解することにより得られるもので、カナディアン汙水度が250ml以下になるまで叩解を行ったものの使用が好ましい。これは、これを超える汙水度では、セルロース繊維のフィブリル化が不十分で、補強作用が不足するからである。

【0011】前記補強用の合成繊維と叩解セルロースは、それぞれ各単独で、或いは、両方を配合することができ、この場合、合成繊維の配合量(X)は0～20質量%、叩解セルロースの配合量(Y)は0～5質量%とし、かつ、 $X + 4Y \geq 4$ が成り立つようにすることが好ましい。これは、合成繊維が20質量%を超える場合は親水性の低下が顕著になり、叩解セルロースが5質量%を超える場合はセパレータの伸びや柔軟性の低下が顕著になり、また $X + 4Y$ が4質量%未満の場合は無機粉

体添加による機械的強度低下を十分に補うことができないからである。

【0012】

【実施例】次に、本発明密閉型鉛蓄電池用セパレータの実施例を比較例とともに説明する。微細ガラス繊維として平均繊維径約 $0.8\mu\text{m}$ の耐酸性ガラス繊維を用い、補強用の合成繊維として平均繊維径約 $10\mu\text{m}$ の熱融着性ポリエステル繊維を用い、同じく補強用の叩解セルローズとして叩解した針葉樹系BKP（カナディアン産水度 200m l ）を用い、無機粉体として1次粒子径約 1

0nm のシリカ粉末と1次粒子径 25nm のシリカ粉末を用い、これらを表1に示す配合量にて湿式混抄し、実施例1及び2並びに比較例1乃至5の密閉型鉛蓄電池用セパレータを得た。

【0013】次に、得られた実施例並びに比較例の各密閉型鉛蓄電池用セパレータにつき、密度、引張強度、折曲げ後の引張強度比、吸液速度、短絡時間の各特性について試験し、その結果を表1に示した。

【0014】

【表1】

項 目		実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
配合 (質量%)	ガラス繊維	80	70	80	70	50	10	100
	シリカ							
	1次粒子径約 10nm	10	20	—	—	—	—	—
	1次粒子径約 25nm	—	—	10	20	20	20	—
	熱融着性ポリエステル繊維	7	7	7	1	30	—	—
	叩解セルローズ	3	3	3	3	—	10	—
特性値	密度 (g/cm^3)	0.17	0.20	0.17	0.21	0.20	0.19	0.14
	引張強度 ($\text{N}/10\text{mm}^2$)	8.0	6.5	8.2	6.2	7.8	8.8	5.1
	折曲げ後の引張強度比 (%)	84	75	86	75	88	35	71
	吸液速度 (mm/min)	48	47	49	48	37	50	51
	短絡時間 *1 (%)	620	1500	320	680	640	690	100

*1：比較例5を100とする相対値で示した。

【0015】上記表1における特性値の測定・評価方法は次の通りである。

① 密度 (g/cm^3)

試料を 19.6kPa の圧力で押圧した状態で測定した厚み T と、電子天秤にて測定した質量 W と、試料の面積 S から、 $W/(T \times S)$ として算出した。

② 引張強度 ($\text{N}/10\text{mm}^2$)

SBA4501に準拠して測定した。

③ 折曲げ後の引張強度比 (%)

試料を1回折り曲げた状態で約 40kPa で加圧した後、折り目付き引張強度を測定し、その値を前項の引張強度で除して求めた。この強度比は電池組立て時の折り曲げによる強度低下の指標である。

④ 吸液速度 (mm/min)

試料を垂直にしてその下部を比重1.3の希硫酸に浸漬し、浸漬時より1分間に上昇する液位を測定することにより求めた。

⑤ 短絡時間 (%)

平板円形状の鉛を樹脂に埋め込んで作製した埋め込み電極 ($20\text{mm} \times 50\text{mm}$ 、電極部直径 9mm)を2つ用

い、その間に厚み約 0.5mm のセパレータを挟んで配置し、硫酸鉛の飽和溶液中に浸漬する。さらに 24.5kPa の圧力を加えた状態で、一定の直流電流 0.1mA を通電する。負極より成長した金属鉛が正極に到達すると、電極間の抵抗値が急激に減少し、電圧が低下するので、それに至るまでの時間を測定し、その時間を試料の厚みで除する。さらにこの値を、標準試料で同様の測定を実施して求めた値で除して得た数値を短絡時間とした。この短絡時間が長いほど、耐短絡性能（耐デンドライトショート性能）が高いセパレータであると判断できる。

【0016】上記表1から以下のことが明らかとなった。同量のシリカを配合した実施例1と比較例1との比較、また実施例2と比較例2との比較から、シリカの1次粒子径を 25nm から 10nm に小さくした結果、短絡時間は約2倍に延長できた。また、実施例1と比較例2との比較から、実施例1では、比較例2に対してシリカ配合量を $1/2$ に減らしたにも拘わらず、シリカの1次粒子径を 25nm から 10nm に小さくした結果、同等の短絡時間を維持できた。しかも、この場合、実施例

1では、シリカ配合量が少なくなったことで、引張強度が約30%向上した。また、比較例3では、合成繊維の配合量を多くしたことで、実施例1と同等の短絡時間、引張強度および折曲げ後の引張強度比を得ることができたものの、親水性が劣る合成繊維の量を多くし過ぎたことで、吸液速度が約20%低くなった。また、比較例4では、叩解セルロースの配合量を多くしたことで、実施例1と同等の短絡時間、引張強度および吸液速度を得ることができたものの、セパレータの伸び・柔軟性が低下したことで、折曲げ後の引張強度比が約60%も低くなった。また、比較例5は、無機粉体を配合しなかったことから、当然のことながら、短絡時間が非常に短いものとなった。

【0017】次に、実施例1および実施例2の配合のセパレータにおいて、密度をほぼ一定に維持した状態でシリカの粒子径のみを変えた場合の短絡時間の変化を測定し、その結果を図1に示した。ここでシリカは、湿式法によって製造された1次粒子径約10nmおよび約25nmの粉末、および乾式法によって製造された1次粒子径約0.5 μ mおよび約30 μ mの粉末を用いた。

【0018】図1から明らかな様に、1次粒子径15nm付近を境としてそれ以下の1次粒子径で短絡時間が急激に増大していることが分かる。シリカの配合率および

セパレータの密度は変わらないので、おそらく1次粒子径15nm以下のシリカでは吸着性能が急激に増大しているものと推定される。また、1次粒子径10nmのシリカを使用したセパレータでは、25nmの場合の2倍程度、30 μ mの場合の4倍程度の耐短絡性能があると言える。したがって、同じ耐短絡性能を得るためならば、無機粉体の配合量は、25nmの場合の約1/2、30 μ mの場合の約1/4の配合量で良いことになる。

【0019】

【発明の効果】前述した通り、本発明の密閉型鉛蓄電池用セパレータでは、1次粒子径が15nm以下の無機粉体を混合しているため、高密度化による作用と吸着による作用とが相乗化され、結晶の成長抑制効果が飛躍的に向上し、金属鉛の局所的結晶成長による電氣的短絡が起きにくい。また、補強用の有機繊維の混合比を低く抑えることが可能であり、叩解セルロースによる電池組立て性の低下や合成繊維による親水性の低下を低減することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 密閉型鉛蓄電池用セパレータに配合される無機粉体の粒子径と電池の短絡時間の関係を示す特性図である

【図1】

